

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of :

MINKKINEN, Ari et al.

Serial No. :

Filed : 28 AUGUST 2003

For : HIGH-PRESSURE FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS PROCESS USING AN  
OPTIMIZED COOLANT

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

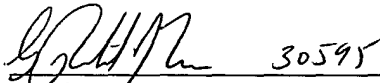
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
France	02/10.662	28 AUGUST 2002

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

 30595  
I. William Millen, Reg. No. 19,544  
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza I  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET 2097

Date: 28 AUGUST 2003





# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 28 FEV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M+Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 3 W / 010801

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>28 AOUT 2002</b> LIEU <b>99</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0210662</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>28 AOUT 2002</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Département Brevets 1 et 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif) hc/mbg</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCEDE DE SYNTHÈSE FISCHER-TROPSCH A PRESSION ELEVEE UTILISANT UN FLUIDE DE REFRIGERATION OPTIMISE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suit »	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	1 et 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, c chez la case et utilis z l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

**BR2**  
Requête

REMISE DES PIÈCES DATE <b>28 AOUT 2002</b> LIEU <b>99</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0210662</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 G W / 010801
<b>V s références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		hc/mbg	
<b>6 MANDATAIRE</b> <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville	<div style="border: 1px solid black; width: 100px; height: 15px;"></div>	
	Pays		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		<b>Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques</b>	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : <b>Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		<b>Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG</i> <div style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></div>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1	
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  9/0 Alfred ELMALEH Chef du Département	VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  TRAN



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...

BR/SUITE

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE 28 AOUT 2002

LIEU 99

0210662

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 G W / 180601

### V s références pour ce dossier (facultatif)

#### 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

#### 5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale☐ Personne physiqueNom  
ou dénomination sociale

AGIP PETROLI S.p.A.

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile  
ou  
siège

Rue

Via Laurentina, 449

Code postal et ville

ROME

Pays

ITALIE

Nationalité

ITALIENNE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

#### 5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale☐ Personne physiqueNom  
ou dénomination sociale

ENI S.p.A.

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile  
ou  
siège

Rue

Piazzale E. Mattei, 1

Code postal et ville

ROME

Pays

ITALIE

Nationalité

ITALIENNE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

#### 10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (N m et qualité du signataire)

Département Brevets

VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI



L'invention concerne un procédé de synthèse Fisher-Tropsch utilisant un fluide de réfrigération adéquat.

Le domaine de l'invention est celui des synthèses Fischer Tropsch, plus particulièrement lorsque la mise en œuvre du catalyseur est réalisé sous forme d'une

5 suspension quelquefois appelé slurry dans la terminologie anglo saxonne. Il s'agit d'une catégorie de réacteurs à lits fluidisés triphasiques dans laquelle le catalyseur est divisé sous forme de particules très fines et se trouve dans le milieu réactionnel sous forme d'une suspension dans le liquide. Dans la suite du texte on parlera de réacteur F.T. ( abréviation de Fischer Tropsch) pour désigner cette catégorie de

10 réacteurs. Les synthèses Fischer Tropsch se caractérisent par une forte exothermicité de la réaction, typiquement de l'ordre de 40 kcal/mole qui oblige à éliminer la chaleur générée par la réaction au sein même du milieu réactionnel pour maintenir le réacteur dans certaines limites de températures. Dans le cas de la présente invention, la température du milieu réactionnel se situe préférentiellement

15 entre 200 et 250°C, et plus particulièrement entre 220 et 240°C. La pression a une influence favorable sur la conversion, mais on a surtout intérêt à la choisir relativement élevée pour des raisons de compacité des installations. Dans le cadre de l'invention, les niveaux de pression seront compris entre 20 et 60 bars, et préférentiellement entre 30 et 50 bars ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ). Ces niveaux de pression

20 relativement élevés permettront un gain sur le diamètre du réacteur pour une capacité de production donnée, ou une augmentation de la capacité de production pour un réacteur donné. De plus, le gaz de synthèse constituant la charge des synthèses F.T., c'est à dire essentiellement un mélange de CO et d'H<sub>2</sub>, est généralement produit par un procédé de vaporeformage ou un procédé autotherme,

25 c'est à dire associant une étape de vaporeformage et une étape d'oxydation partielle. Or ces procédés de vaporeformage ou autotherme sont actuellement opérés à des niveaux de pression de 40 bars ou plus, de sorte que le gaz de synthèse se trouve disponible à cette pression, et qu'il est donc extrêmement intéressant sur un plan énergétique d'effectuer la synthèse F.T. à un niveau de pression le plus proche

30 possible de ces 40 bars. On peut éventuellement envisager d'effectuer la synthèse F.T. à un niveau de pression plus élevée, 50 ou même 60 bars. L'intérêt économique de travailler à ces niveaux de pression dépendra des gains comparés entre l'utilisation d'un réacteur de synthèse F.T. de diamètre plus faible, et l'utilisation conjointe d'un compresseur permettant de faire passer la pression du gaz de

35 synthèse, supposé disponible à 40 bars, aux 50 ou 60 bars retenus pour effectuer la synthèse F.T.



Les réacteurs F.T. sont munis de faisceaux de tubes d'échange selon des conceptions éprouvées comme la configuration consistant en une multiplicité de tubes pris dans une plaque tubulaire, le fluide de réfrigération circulant à l'intérieur des tubes et le milieu réactionnel étant situé à l'extérieur des tubes, côté calandre.

- 5 La présente invention n'est pas liée à une configuration particulière du faisceau d'échange. Elle consiste à proposer une gamme de fluide de réfrigération qui réponde au cahier des charges suivants:

Le fluide ou les fluides recherchés doivent avoir une chaleur de vaporisation suffisante pour ne pas conduire à des débits de fluide réfrigérant trop importants. De

- 10 ce point de vue, le fluide idéal est l'eau mais, dans les conditions de température requises par le procédé, la vaporisation de l'eau à une température maximale d'environ 225°C, c'est à dire environ 10°C au dessous de la température du milieu réactionnel, correspond à une pression à l'intérieur des tubes d'environ 25 bars. Dans le cas de l'eau utilisé comme fluide de réfrigération, la pression dans le milieu  
15 réactionnel ne peut donc pas dépasser ces 25 bars, et la contrainte de sécurité développée ci dessous limite donc l'accès à des pressions plus élevées pour le procédé. Pour des raisons de sécurité en effet, il convient de maintenir une légère différence de pression entre l'intérieur des tubes et le milieu réactionnel de manière qu'en cas de rupture d'un tube du faisceau d'échange, le fluide de réfrigération  
20 passe de l'intérieur du tube vers le milieu réactionnel.

Il faut encore que le fluide de réfrigération soit compatible avec le milieu réactionnel et plus particulièrement avec le catalyseur qui, au contact de certains fluides, peut perdre son activité. Dans le cas de la synthèse F.T., le catalyseur utilisé, généralement à base de cobalt ou plus généralement d'un métal du groupe VIII,  
25 supporté sur un oxyde métallique réfractaire tel que l'alumine, la silice, les silices alumines ou une zéolithe, est généralement sensible à l'eau, plus particulièrement dans le cas de l'alumine qui altère le support du catalyseur.

- Le fluide ou les fluides recherchés doivent également avoir des températures d'ébullition (à des niveaux de pression qui se situent dans la plage 20 à 60 bars),  
30 suffisamment inférieures à la température du milieu réactionnel, de manière que la différence de température ( appelée dans la suite du texte delta T) entre le milieu réactionnel et le fluide de réfrigération circulant à l'intérieur des tubes soit suffisante pour ne pas conduire à des surfaces d'échange à installer trop importante. Une delta T d'au moins 10°C est à cet égard nécessaire, et avec les fluides de réfrigération  
35 selon l'invention, il sera possible de pratiquer des delta T compris entre 10 et 70°C et préférentiellement compris entre 15 et 60°C.

On peut également ajouter au cahier des charges du fluide de réfrigération recherché, qu'il est avantageux qu'il ait une pression critique la plus élevée possible, de manière qu' à la pression retenue pour le procédé, l'écart entre la pression critique du fluide et la pression du procédé soit tel que la chaleur de vaporisation du fluide considéré soit encore importante. Par exemple, dans le cas du méthanol dont la pression critique est de 80 bars, la chaleur de vaporisation sous 40 bars, correspondant à une température d'ébullition de 200°C, est de 148 kcal/kg. Enfin un poids moléculaire élevé du fluide de réfrigération sera favorable dans la mesure où cette donnée pourra compenser la diminution de chaleur de vaporisation par rapport à l'eau exprimée en Kcal/mole.

Le brevet européen EP 0 614 864 propose comme fluide de réfrigération des paraffines normales, isomérisées, ou cycliques à nombre d'atomes de carbone compris entre 4 et 10. Ces hydrocarbures ont des points d'ébullition compris entre 200 et 400 °C à 30 bars et compris entre 230 et 450°C sous 50 bars. Le pentane est présenté dans ce brevet comme le fluide préféré. Or la chaleur de vaporisation du pentane, de l'ordre de 50 kcal/ kg, est très faible et pénalise fortement le système de réfrigération du point de vue du débit du fluide de réfrigération. De plus, sa pression critique de 34 bars ne permet pas de travailler à suffisamment haute pression côté procédé.

Un des objets de l'invention est de remédier aux inconvénients de l'art antérieur et de répondre au problème technique posé.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures par réaction de Fischer Tropsch à partir d'un gaz de synthèse, dans une zone (1) réactionnelle contenant un milieu réactionnel comprenant ledit gaz de synthèse et un catalyseur en lit fluidisé et travaillant en fluidisation triphasique, procédé dans lequel on fait circuler un fluide de réfrigération dans au moins une zone d'échange thermique (2) interne à la zone réactionnelle et immergée au sein du lit fluidisé, caractérisé en ce que le fluide de réfrigération est mis en œuvre dans la zone d'échange thermique (2) à une température voisine de sa température d'ébullition à la pression du milieu réactionnel, cette température d'ébullition étant de plus située dans une plage de 10 à 70°C au dessous de la température du milieu réactionnel, et préférentiellement dans une plage de 15 à 60°C au dessous de la température du milieu réactionnel.

L'invention sera mieux comprise au vu des figures suivantes, parmi lesquelles :

- La figure 1 est un schéma du procédé dans lequel la circulation du fluide de réfrigération s'effectue en circuit fermée, le refroidissement du fluide de réfrigération étant assuré par un échangeur indirect permettant une génération de vapeur d'eau.

5 - La figure 2 est une variante du schéma de procédé dans laquelle la circulation du fluide de réfrigération a toujours lieu en circuit fermé, le refroidissement du fluide de réfrigération étant assuré de manière indirecte par un simple aéro-réfrigérant ou une circulation en eau perdue.

10 - La figure 3 est une variante du schéma de procédé dans laquelle la circulation du fluide de réfrigération a toujours lieu en circuit fermé, le refroidissement du fluide de réfrigération qui comporte un système de récupération d'énergie par détente dans une turbine, étant assuré en partie par cette détente, et en partie par échange direct de chaleur.

#### Description sommaire de l'invention:

15 La présente invention est illustrée de manière générale par la figure 1. Elle consiste à proposer un certain type de fluide de réfrigération pour les réacteurs de synthèse F.T et plus généralement pour tout réacteur travaillant en fluidisation triphasique (c'est à dire comportant une phase gaz, une phase liquide, et une phase solide constituée par le catalyseur en suspension au sein de la phase liquide) et mettant en  
20 œuvre une réaction fortement exothermique pour laquelle on a intérêt à travailler à haute pression soit parce que la pression favorise la conversion ou le rendement en un produit recherché, soit simplement parce qu' une augmentation de pression permettra pour un réacteur donné de traiter une quantité plus importante de charge. Le dit réacteur possède au moins un échangeur immergé au sein du lit fluidisé de  
25 manière à extraire des calories de ce lit fluidisé, et le dit échangeur utilise un fluide de réfrigération caractérisé en ce que ce fluide de réfrigération est mis en œuvre dans l'échangeur à une température voisine de sa température d'ébullition à la pression du milieu réactionnel, cette température d'ébullition étant de plus située dans une plage allant de 10 à 70°C au dessous de la température du milieu  
30 réactionnel, et préférentiellement dans une plage allant de 15 à 60°C au dessous de la dite température du milieu réactionnel. Le fluide de réfrigération peut appartenir à la famille des alcools à nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 3, et sera préférentiellement le méthanol, l'éthanol ou un mélange quelconque de ces deux composés. Dans certains cas, il pourra être avantageux d'introduire dans le mélange  
35 réfrigérant une certaine proportion d'eau qui permettra d'ajuster plus finement la température d'ébullition et de bénéficier d'une chaleur de vaporisation améliorée. La

proportion maximale d'eau dans ce type de mélange sera de 85 % poids, et préférentiellement de 70 % poids. Dans le cas du méthanol pur, la chaleur de vaporisation à 30 bars est de l'ordre de 200 kcal / kg et le point d'ébullition dans la plage 30 / 50 bars évolue de 185 à 212°C. Le méthanol peut donc se vaporiser à

5 une température de plusieurs dizaines de degrés inférieure à la température du milieu réactionnel, typiquement 235°C, sous une pression par exemple de 40 bars, puisque la température d'ébullition du méthanol sous 40 bars est de 200°C. Le méthanol comme fluide de réfrigération est donc compatible avec un fonctionnement du réacteur F.T. à des niveaux de pression jusqu'à 60 bars. De manière préférée

10 pour les réacteurs de synthèse Fischer Tropsch, la pression du milieu réactionnel sera de manière préférée comprise entre 30 et 50 bars et la température du milieu réactionnel sera comprise entre 200 et 250°C et préférentiellement comprise entre 220 et 240°C. Les exemples ci dessous illustreront les avantages du méthanol comme fluide de réfrigération par rapport à l'eau. De plus, le méthanol étant un co-

15 produit de la synthèse F.T., une éventuelle fuite de liquide réfrigérant dans le milieu réactionnel ne portera pas à conséquence. Enfin, Le méthanol vaporisé peut ensuite être détendu dans une turbine pour effectuer de la génération d'énergie. Cette variante est illustrée par la figure 3. Généralement, on préférera conserver une boucle de méthanol relativement simple et le méthanol vaporisé après la

20 réfrigération du milieu réactionnel sera re-condensé dans un autre échangeur externe au milieu réactionnel, de manière à effectuer indirectement une génération de vapeur. Enfin, dans certains cas où la réduction des coûts est une priorité, et où l'on peut disposer d'un fluide réfrigérant à bon marché et en grande quantité, comme par exemple pour une installation située dans une station flottante de stockage et de

25 production, le méthanol pourra être re-condensé par simple refroidissement avec de l'eau de mer dans un équipement standard. Cette variante est illustrée par la figure 2.

#### Description détaillée de l'invention:

30 La description détaillée sera faite au moyen de la figure 1 ci jointe. Un réacteur F.T.(1) traite une charge ( C) constituée d'un mélange de CO et d'H<sub>2</sub> dit gaz de synthèse et produit un ensemble d'hydrocarbures de nombre d'atomes de carbone allant de 1 à environ 80 noté (P). Les réactions mises en jeu étant fortement exothermiques, le réacteur est refroidi par un faisceau d'échange (2) constitué d'un

35 ensemble tubulaire immergé au sein du milieu réactionnel fluidisé. La conception du faisceau d'échange n'est pas une caractéristique de la présente invention qui est

compatible avec tout type de faisceau d'échange. Ce faisceau d'échange sera caractérisé par une certaine densité de surface d'échange qui sera généralement comprise dans la plage de 10 à 30  $\text{m}^2/\text{m}^3$  de volume réactionnel et préférentiellement comprise dans la plage 15 à 25  $\text{m}^2/\text{m}^3$  de volume réactionnel. Un catalyseur réduit à l'état de fines particules d'un diamètre moyen d'environ 50 microns est en suspension au sein de la phase liquide constituée des produits de la réaction, et la suspension liquide /solide est elle même traversée par la phase gaz présente dans le milieu sous forme de bulles. Un fluide de réfrigération, par exemple du méthanol, est introduit à l'état liquide dans la partie inférieure du faisceau tubulaire (2) à partir d'une pompe (14) par une ligne (3) dans un état voisin de son point de bulle, et à une pression légèrement supérieure à la pression régnant dans le milieu réactionnel. Généralement, cette différence de pression positive entre l'intérieur des tubes et le milieu réactionnel sera comprise entre 0,5 et 5 bars et préférentiellement comprise entre 1 et 4 bars. Le liquide de réfrigération est chauffé jusqu'à atteindre son point d'ébullition à la pression considérée et se retrouve partiellement vaporisé à l'intérieur du faisceau de tubes immergé (2). Le mélange liquide -vapeur résultant quitte le faisceau de tubes (2) par sa partie supérieure au moyen d'une ligne (4), à une température environ 20 à 30°C inférieure à la température du milieu réactionnel et est introduit dans un ballon séparateur (5) externe au milieu réactionnel, à partir duquel est extrait une phase vapeur par une ligne (6) et une phase liquide par une ligne (7). La phase vapeur (6) est introduite dans un échangeur (8) qui va permettre sa condensation en liquide évacué par une ligne (10) et la ligne (7) de la phase liquide résultante, issue du ballon séparateur (5), rejoint également cette ligne (10) de phase liquide. La phase liquide de la ligne (10) est reprise par la pompe (14) qui va ramener le fluide de réfrigération par la ligne (3) dans le faisceau de tubes (2) du réacteur (1). La pompe (14) permet de vaincre la perte de charge due à la traversée du faisceau de tubes (2) et de communiquer une vitesse suffisante au fluide de réfrigération de manière à bénéficier de coefficients d'échange de chaleur élevés côté tube. L'appoint de méthanol, ou plus généralement de fluide de réfrigération, est réalisé par une ligne (11) qui débouche dans la phase liquide du ballon séparateur (5). Généralement, l'échangeur (8) sera un échangeur à faisceau de tubes et calandre, le fluide de réfrigération à condenser circulant à l'intérieur des tubes, et le fluide de refroidissement permettant cette condensation étant situé côté calandre. Le fluide de refroidissement côté calandre sera généralement de l'eau liquide qui utilisera la chaleur de condensation du fluide de réfrigération pour se transformer en un mélange eau/vapeur. Le circuit de l'eau/

- vapeur pourra être du type gazosiphon, c'est à dire faisant appel à un ballon séparateur (13) placé suffisamment haut par rapport à l'échangeur (8) pour que la circulation du mélange eau/vapeur entre l'échangeur (8) et le ballon (13) par une ligne (15) se fasse uniquement par gravité, ainsi que la circulation de l'eau liquide en provenance du ballon (13) vers l'échangeur (8) par une ligne (16). La vapeur saturée quitte le ballon (13) par une ligne (9) à une température environ 10°C au dessous de celle du fluide de réfrigération. L'appoint d'eau liquide se fait par une ligne (12) qui pénètre dans la partie inférieure du ballon (13).
- 10 Dans une variante de l'invention correspondant à une situation où l'on peut disposer d'un fluide de refroidissement en grande quantité et à un faible coût, le circuit représenté par la figure 1 peut se simplifier pour aboutir au circuit représenté sur la figure 2. Le fluide de refroidissement est le fluide permettant de condenser le fluide de réfrigération, objet de l'invention, au niveau de l'échangeur (8). C'est par exemple
- 15 le cas lorsque l'installation F.T. est construite en bord de mer. Dans ce cas, le circuit du fluide de réfrigération est simplifié et à la sortie du faisceau d'échange (2), le mélange liquide vapeur est envoyé dans l'échangeur (8) dans lequel un fluide de refroidissement (8a) travaillant aux conditions de température et de pression ambiantes sera par exemple de l'eau de mer. Dans une autre variante, le fluide de
- 20 refroidissement peut même être l'air ambiant, l'échangeur (8) devenant dans ce cas un aéro réfrigérant. Dans cette version simplifiée on n'a pas besoin du ballon séparateur (5) placé en amont de l'échangeur (8) dans la mesure où l'on envoie le mélange liquide-vapeur du fluide de réfrigération coté calandre dans l'échangeur (8), et non plus seulement la phase vapeur de ce fluide qui était envoyée coté tubes
- 25 dans l'échangeur (8) dans le cas précédent. La phase liquide du fluide de réfrigération (10) est extraite de l'échangeur (8) par un appendice (23) situé à la partie inférieure du dit échangeur (8). Cette phase liquide est réintroduite dans le faisceau d'échange immergé (2) du réacteur (1) au moyen de la pompe (14) par l'intermédiaire de la ligne (3). Dans ces différentes variantes, le circuit du fluide de
- 30 réfrigération, par exemple le méthanol, reste absolument inchangé et la signification des équipements (1); (2); (3); (4) apparaissant sur la figure 2 est exactement la même que sur la figure 1. En particulier la ligne (11) désigne toujours la ligne d'appoint en fluide de réfrigération.
- 35 Dans une seconde variante illustrée par la figure 3, l'énergie due à la pression du fluide de réfrigération est récupérée sur la ligne vapeur (6) au moyen d'une turbine

ou d'un turbo détenteur (24) qui va détendre la partie du fluide de réfrigération vaporisée, jusqu'à un niveau de pression inférieur approprié, où la dite partie se retrouvera sous forme d'un mélange liquide/vapeur quittant la turbine (24) par une ligne (17). La turbine (24) peut être utilisée pour actionner un groupe électrogène (25) ou tout autre générateur d'énergie. Le mélange liquide vapeur est détendu après passage dans la turbine (24) à un niveau de pression auquel il est possible de condenser le méthanol restant en phase vapeur à température ambiante. Le mélange liquide-vapeur est totalement condensé dans un échangeur (18), et le liquide résultant est introduit dans un ballon séparateur (19) à partir duquel est extrait un liquide par une ligne (21) qui est repris par une pompe (14a) pour être renvoyé dans le ballon (8) au moyen d'une ligne (26). A partir du ballon (8), le fluide de réfrigération repart ensuite dans le faisceau d'échange (2) par la ligne (10) au moyen de la pompe (14). La ligne (11) désigne la ligne d'appoint en fluide de réfrigération appoint qui peut se faire au niveau du ballon (19) comme représenté ou au niveau du condenseur.

Un aspect de l'invention peut être souligné en relation avec l'existence pour le réacteur de points de fonctionnement stables et de points de fonctionnement instables. On appelle point de fonctionnement du réacteur un point stationnaire correspondant à l'égalité de la chaleur produite par la réaction chimique (CR) et de la chaleur évacuée par le système de refroidissement (CE). Ces deux quantités de chaleur sont des fonctions de la température, et l'on peut montrer dans le cas d'un réacteur supposé parfaitement agité et d'une réaction chimique de cinétique présentant une énergie d'activation importante, que l'intersection de la courbe représentative de la chaleur produite (CR) et de la chaleur extraite (CE) peut se faire en plusieurs points dont certains sont dits stables et d'autres sont dits instables. Les points stables sont ceux pour lesquels un petit écart de température autour du dit point sera naturellement résorbé de manière que le fonctionnement du réacteur se retrouvera sur le point de fonctionnement d'origine, et ceci même en l'absence de tout système de contrôle et régulation. Au contraire, les points dits instables sont ceux pour lesquels un petit écart de température autour du point de fonctionnement ira en s'amplifiant de sorte que le fonctionnement du réacteur s'écartera du point d'origine pour s'établir sur un nouveau point de fonctionnement distinct, et parfois très éloigné du point d'origine, ce nouveau point de fonctionnement étant d'ailleurs généralement stable au sens précédemment défini. En fonction notamment de l'écart de température ( $\Delta T$ ) entre le milieu réactionnel et la paroi des tubes du

faisceau d'échange (2), il pourra arriver que le point de fonctionnement résultant soit instable au sens précédemment défini. Cette situation peut être très dommageable dans la mesure où elle peut conduire à sortir de la fenêtre opératoire de température, relativement étroite dans le cas de la synthèse F.T. Pour éviter cette situation, la première mesure consiste à diminuer la valeur du delta T, ce qui conduira dans certains cas limites à des surfaces d'échange à installer qui pourront être trop importantes en regard du volume du réacteur. Pour remédier à cette dernière situation, il sera alors souhaitable, et parfois indispensable, d'incorporer au réacteur un système de contrôle commande connu sous l'appellation de contrôle dynamique qui permettra de rester sur le point de fonctionnement choisi, même si celui-ci est instable. On trouvera une description d'un tel système de contrôle commande dans l'article "An Analysis of Chemical Reactor Stability and Control" de N.R. Amundson et R. Aris paru dans la revue Chemical Engineering Science, page 7 à 121 en 1958. Un tel système de contrôle commande pourra être utilisé le cas échéant si le point de fonctionnement obtenu était un point instable. Il convient d'ailleurs de souligner que la dynamique propre des réacteurs à catalyseur en suspension pour synthèse F.T. se prête bien à ce type de contrôle commande dans la mesure où le milieu réactionnel a un caractère très agité, et que la transmission des perturbations se fait donc à une vitesse élevée. En particulier, une variation de température du milieu réactionnel pourra être très rapidement décelée par un capteur de température adapté, situé au sein de ce milieu, et l'action correctrice, par exemple sur la pression du fluide de réfrigération ou sur son débit, pourra donc être déclenchée elle-même très rapidement à partir d'un organe de contrôle et de commande adéquat.

25

#### Exemples:

On présente ci-dessous 5 exemples de fonctionnement d'un réacteur de synthèse F.T. traitant un mélange CO + H<sub>2</sub> destiné à effectuer la synthèse d'une gamme très large d'hydrocarbures allant du méthane à des composés ayant jusqu'à 80 atomes de carbone. Le débit d'hydrocarbures sortant du réacteur est de 36,5 tonnes/heure. Le diamètre du réacteur est de 5 mètres et la température du milieu réactionnel est de 235°C. Les résultats sont présentés dans le tableau I ci-dessous.

L'exemple 1 est représentatif de l'état de l'art et utilise l'eau comme fluide de réfrigération. La pression de la zone réactionnelle est de 20 bars. le réacteur est équipé d'un échangeur interne dont la surface d'échange est de 9400 m<sup>2</sup> permettant de dissiper 100 Gcal/ heure (1 Gcal = 10<sup>9</sup> cal, 1 cal = 4,18 joules), correspondant à

35



la chaleur de réaction. La pression à l'intérieur des tubes du faisceau d'échange est de 21 bars de manière à maintenir une différence positive entre l'intérieur des tubes et le milieu réactionnel.

Les exemples 2, 3 et 4 correspondent à l'invention et utilisent comme fluide de réfrigération le méthanol. Les 3 grandeurs qui ont été maintenues constantes par rapport à l'exemple 1 sont la température du milieu réactionnel ( 235°C); la chaleur à extraire du réacteur ( 100 Gcal/h) et la différence de pression de 1 bar entre l'intérieur des tubes et le milieu réactionnel.

L'exemple 2 est caractérisé par une pression de la zone réactionnelle identique à celle de l'exemple 1, soit 20 bars. On constate qu'en raison de la différence de température entre le milieu réactionnel et les tubes de l'échangeur ( qu'on appelle delta T dans la suite) qui passe de 20°C avec l'eau à 67 °C avec le méthanol, la surface d'échange dans le cas méthanol est considérablement réduite par rapport à ce qu'elle était avec l'eau ( 3600 m<sup>2</sup> contre 9400 m<sup>2</sup>).

L'exemple 3 est caractérisé par une pression de la zone réactionnelle de 30 bars, choix qui va entraîner une amélioration de la conversion et permettre pour un réacteur donné de traiter une quantité plus grande de charge. La delta T est diminuée par rapport à l'exemple 2, mais conduit encore à une surface d'échange plus faible que celle de l'exemple 1 ( 5000 m<sup>2</sup> contre 9400 m<sup>2</sup>).

L'exemple 4 est caractérisé par une pression de la zone réactionnelle de 40 bars qui correspond aux niveaux de pression où l'on souhaite opérer le réacteur. La delta T est réduite à 34°C mais conduit toujours à une surface d'échange plus faible que celle correspondant à l'exemple 1 ( 7100 m<sup>2</sup> contre 9400 m<sup>2</sup>).

L'exemple 5, toujours avec une pression de 40 bars et une température de 235°C en zone réactionnelle, illustre le fait que le méthanol en mélange avec de l'eau permet de réduire la delta T entre le milieu réactionnel et le fluide de réfrigération de manière, le cas échéant, à se situer sur un point de fonctionnement stable. Avec une proportion de 60 % d'eau et de 40 % de méthanol en poids, on réalise un mélange eau/méthanol dont la température d'ébullition moyenne est de 220°C, ce qui permet de travailler avec une delta T de 15°C et donc d'assurer la stabilité du point de fonctionnement. La surface d'échange à mettre en place dans ce cas est de 13900 m<sup>2</sup>.

Les exemples 2, 3, 4 démontrent que le choix du méthanol comme fluide de réfrigération, permet d'augmenter la pression de la zone réactionnelle tout en réduisant la surface de l'échangeur. Il faut également souligner qu'en cas de rupture d'un des tubes du faisceau d'échange, la fuite ayant lieu des tubes vers le milieu

réactionnel en raison de la différence de pression positive imposée dans ce sens, le milieu se chargera de méthanol qui n'est pas un fluide gênant du point de vue sécurité puisqu'il fait partie des produits de la réaction.

## 5 TABLEAU I

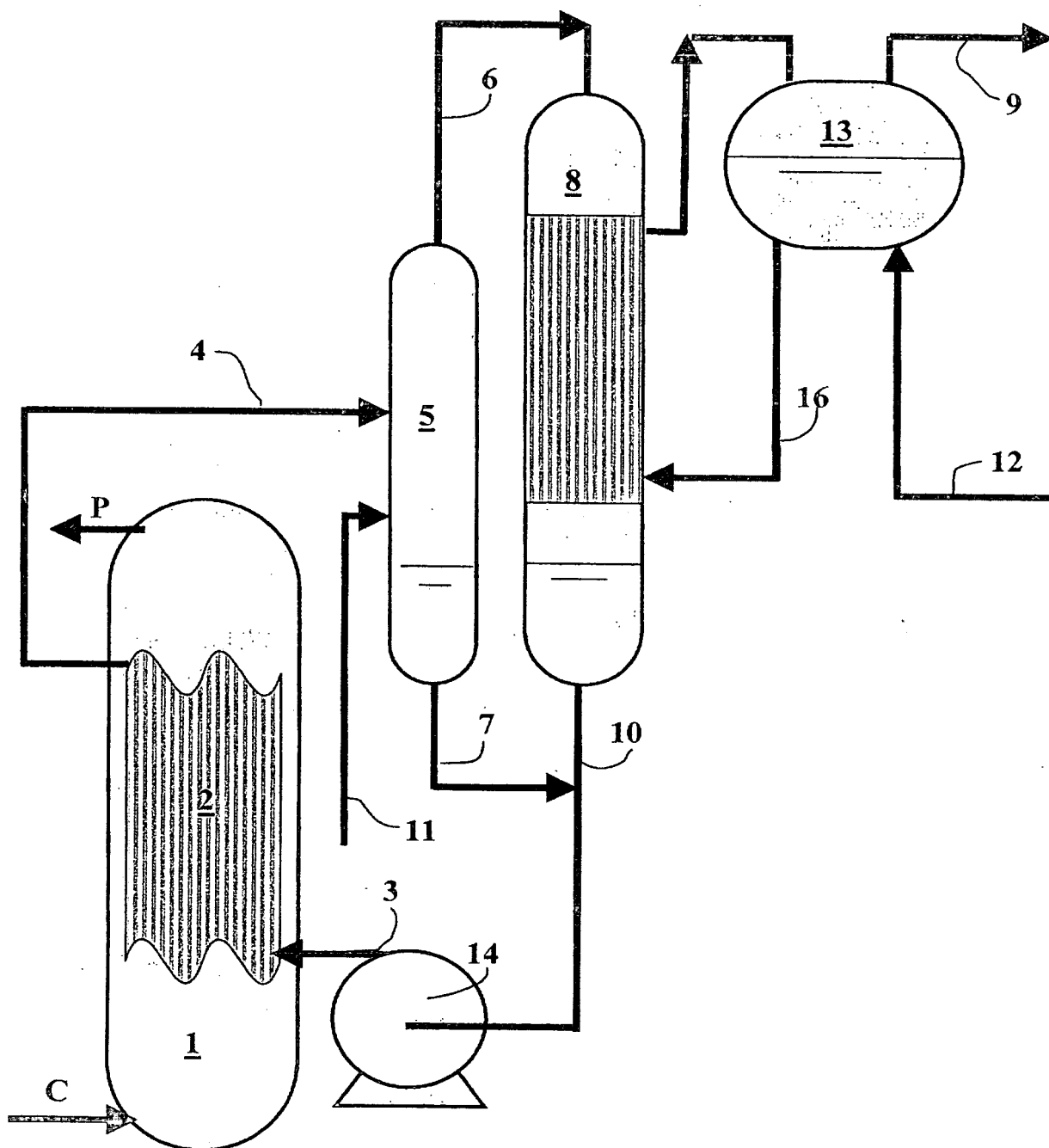
nature du réfrigérant	eau	méthanol	méthanol	méthanol	méthanol+eau
pression du fluide réfrigérant (bars)	21	21	31	41	41
pression de marche du réacteur (côté procédé) (bars)	20	20	30	40	40
Température du milieu réactionnel (°C)	235	235	235	235	235
$\Delta t$ entre côté réfrigérant et côté procédé (°C)	20	67	48	34	15
chaleur échangée (Gcal/h)	100	100	100	100	100
Surface d'échange estimée (m <sup>2</sup> )	9400	3600	5000	7100	13900
débit de fluide vaporisé (t/h)	223	521	588	667	328

### REVENDEICATIONS

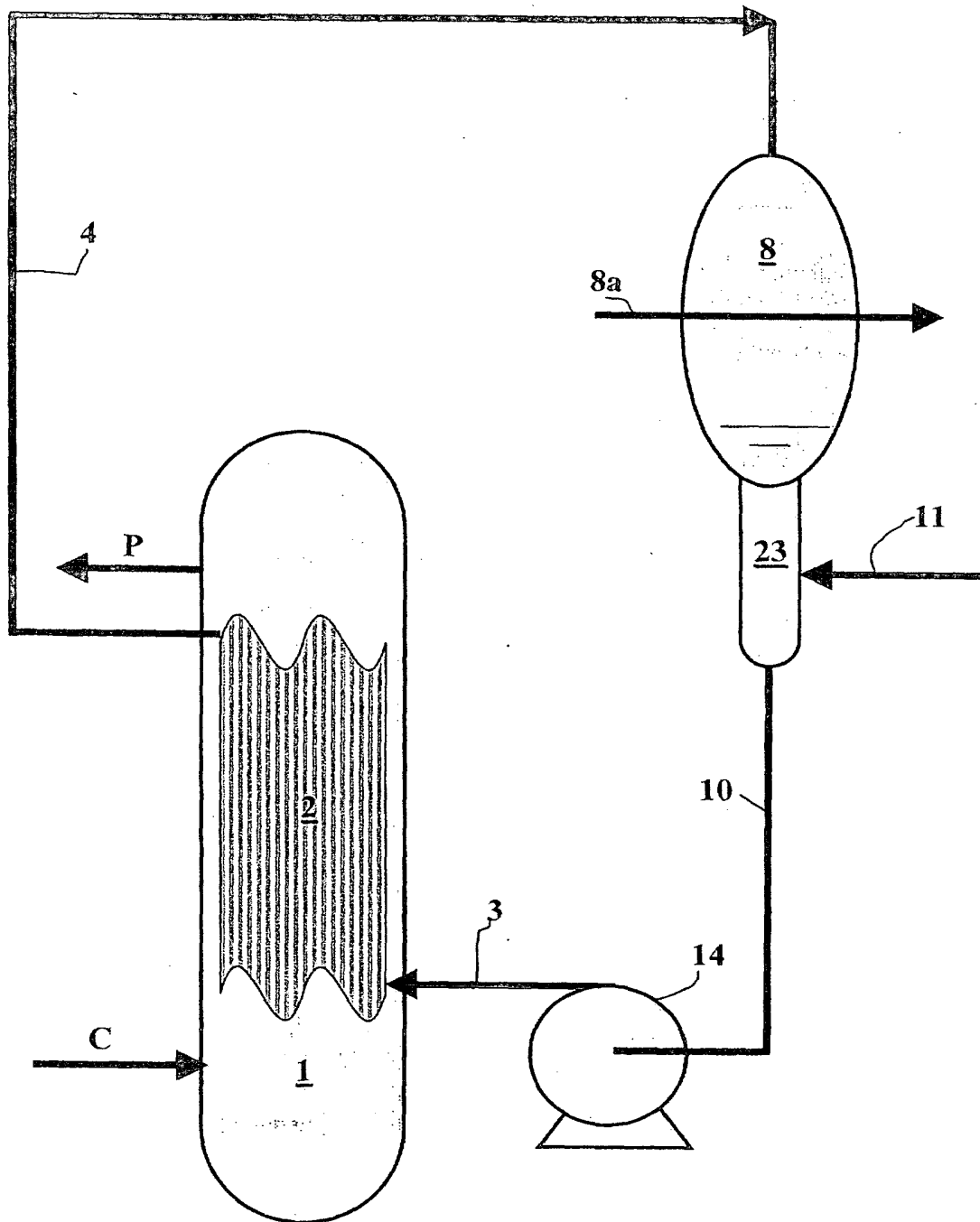
- 1- Procédé de synthèse d'hydrocarbures par réaction de Fischer Tropsch à partir d'un gaz de synthèse, dans une zone (1) réactionnelle contenant un milieu réactionnel
- 5 comprenant ledit gaz de synthèse et un catalyseur en lit fluidisé et travaillant en fluidisation triphasique, procédé dans lequel on fait circuler un fluide de réfrigération dans au moins une zone d'échange thermique (2) interne à la zone réactionnelle et immergée au sein du lit fluidisé, caractérisé en ce que le fluide de réfrigération est mis en œuvre dans la zone d'échange thermique (2) à une température voisine de
- 10 sa température d'ébullition à la pression du milieu réactionnel, cette température d'ébullition étant de plus située dans une plage de 10 à 70°C au dessous de la température du milieu réactionnel, et préférentiellement dans une plage de 15 à 60°C au dessous de la température du milieu réactionnel.
- 15 2- Procédé de synthèse d'hydrocarbures selon la revendication 1 dans lequel la pression du milieu réactionnel est comprise entre 20 et 60 bars, préférentiellement entre 30 et 50 bars, et la température du milieu réactionnel est comprise entre 200 et 250°C, et préférentiellement comprise entre 220 et 240°C.
- 20 3- Procédé de synthèse d'hydrocarbures selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel le fluide de réfrigération utilisé dans la zone d'échange thermique (2) est choisi parmi les composés suivants: méthanol, éthanol ou un mélange quelconque de ces composés.
- 25 4- Procédé de synthèse d'hydrocarbures selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le fluide de réfrigération utilisé dans la zone d'échange thermique (2) comporte en outre de l'eau dans une proportion inférieure à 85% poids du mélange constituant le dit fluide réfrigérant, et préférentiellement dans une proportion inférieure à 70% du dit mélange.
- 30 5- Procédé de synthèse d'hydrocarbures selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la zone d'échange thermique (2) est constituée d'un échangeur immergé comportant un faisceau tubulaire dont la densité de surface d'échange, c'est à dire la surface d'échange par m<sup>3</sup> de volume de réacteur, est comprise entre 10 et 30 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, et préférentiellement comprise entre 15 et 25 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.
- 35

- 6- Procédé de synthèse d'hydrocarbures selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le fluide de réfrigération introduit au moins en partie à l'état liquide dans la zone d'échange thermique (2) est partiellement vaporisé dans la dite zone, est condensé au moins en partie dans au moins une zone de condensation (8), la phase
- 5 liquide résultant de la dite condensation étant recyclée au moins en partie dans la zone d'échange thermique (2).
- 7- Procédé selon la revendication 6 dans lequel la zone de condensation (8) comporte une zone (5) de séparation liquide vapeur, on fait passer le fluide de
- 10 réfrigération partiellement vaporisé dans la zone (5) de séparation, on récupère une phase gaz (6) que l'on condense dans la zone de condensation (8), et une phase liquide (7) que l'on recycle avec la phase liquide provenant de la zone (8) dans la zone (2) d'échange thermique.
- 15 8- Procédé selon l'une des revendications 6 à 7 dans lequel la zone (8) de condensation du fluide de réfrigération comprend un faisceau tubulaire utilisant comme fluide de refroidissement l'eau, dont une phase vapeur extraite en tête du dit faisceau tubulaire est condensée dans une zone de séparation (13) située au
- 20 dessus de la zone de condensation (8), et dont une phase liquide est soutirée de la zone de séparation (13) et recyclée dans le faisceau tubulaire de la zone de condensation (8).
- 9- Procédé selon l'une des revendications 6 à 8 dans lequel on récupère une phase vapeur du fluide de réfrigération en tête de la zone de condensation (8) que l'on
- 25 détend dans au moins une turbine (24), on refroidit et on condense le mélange liquide vapeur ainsi détendu, on sépare la phase liquide du fluide de réfrigération ainsi obtenue, et on la recycle dans la zone de condensation (8).
- 10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on contrôle la
- 30 température du milieu réactionnel au moyen d'un système de contrôle dynamique agissant sur la pression ou sur le débit du fluide de réfrigération, de façon à rester sur le point de fonctionnement choisi, même si celui ci est instable.

FIG.1

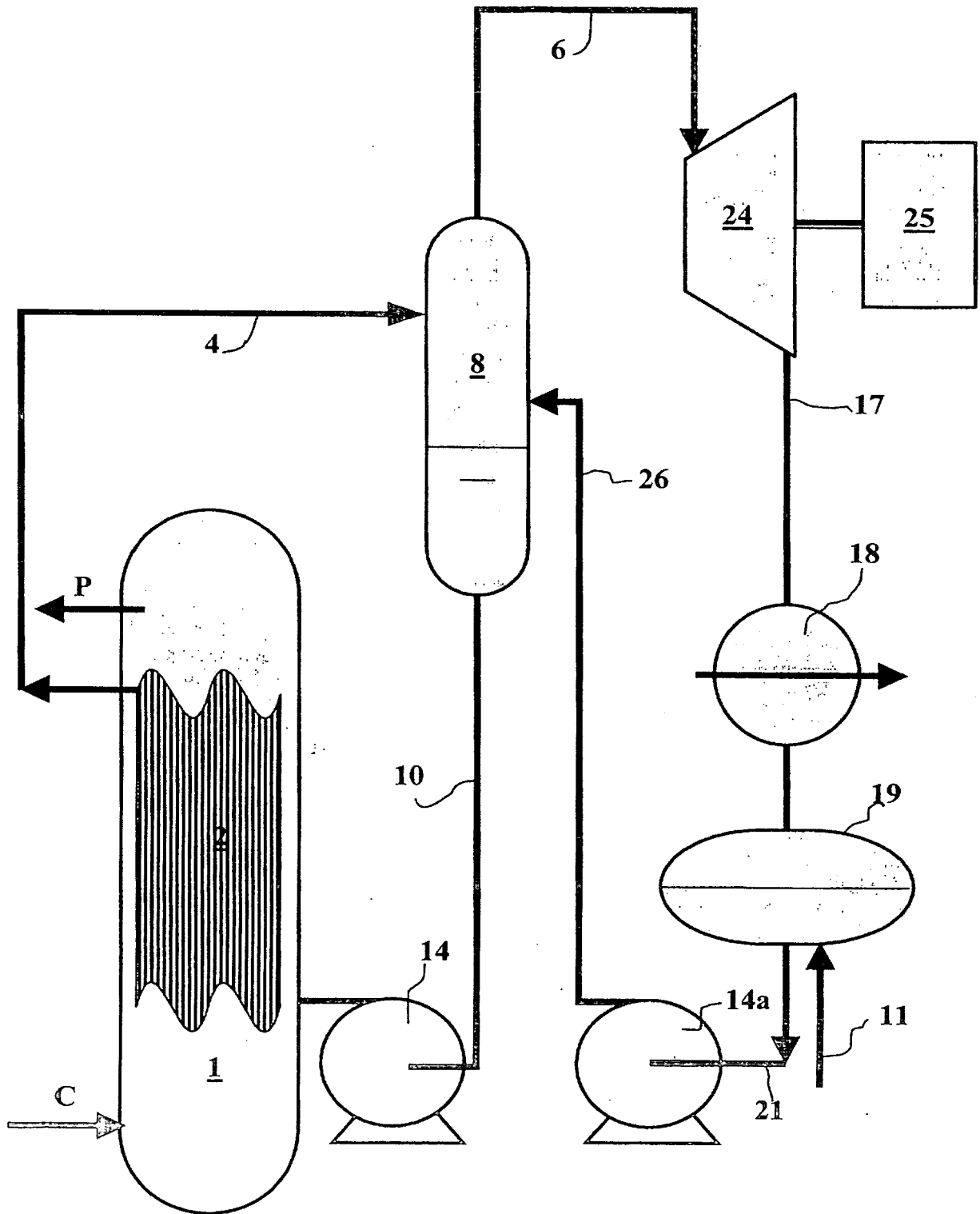


2/3  
FIG.2



3/3

FIG.3



reçue le 13/09/02



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235\*03

### DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

### DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		HC/MBG
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 106 62
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE SYNTHESE FISCHER-TROPSCH A PRESSION ELEVEE UTILISANT UN FLUIDE DE REFRIGERATION OPTIMISE		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE AGIP PETROLI S.p.A. ENI S.p.A.		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	MINKKINEN
	Prénoms	Ari
Adresse	Rue	6 Paulownias
	Code postal et ville	17 18 16 10 78860 SAINT NOM LA BRETECHE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	BONNEAU
	Prénoms	Reynald
Adresse	Rue	4 Allée du levant
	Code postal et ville	16 19 11 01 01 VILLEURBANNE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	SCHWEITZER
	Prénoms	Jean-Marc
Adresse	Rue	3 Allée des Cytises, le Méridien
	Code postal et ville	13 18 12 01 01 SERPAIRE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		26/08/02 INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  Alfred ELMALEN Chef du Département

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.